

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-068708

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

C01B 3/38  
H01M 8/06

(21)Application number : 2000-266966

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD  
OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 04.09.2000

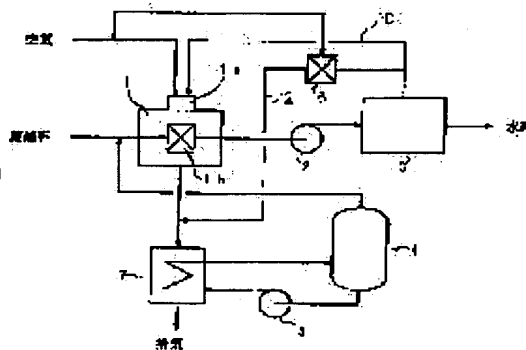
(72)Inventor : NISHIGAKI HIDEO  
SOGO YOSHIYUKI  
TAKAMI SUSUMU

## (54) HYDROGEN GENERATOR AND ITS OPERATION METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen generator and its operation method which do not emit a residual gas of a PSA (pressure swing adsorption apparatus) wastefully after purifying hydrogen and enable to recover energy rationally.

SOLUTION: In the hydrogen generator which is composed of a reformer 1 provided with a catalyst layer and a burner to form a hydrogen-rich reforming gas from a hydrocarbon raw fuel and a steam, a steam separator 4 provided to supply the steam to the reformer, an exhaust gas cooler 7 to generate the steam by heating the water in the steam separator with a burned exhaust gas from the burner, a compressor 2 to pressurize the reforming gas, the PSA 3 to separate and purify hydrogen from the reforming gas so as to supply the residual gas after carrying out a separation and removal treatment of hydrogen in the PSA to the burner for the reformer and burn it, a burning chamber 6 in which a part of the residual gas is supplied separately from the burner and burned is provided and the burned exhaust gas in the burning chamber is introduced into the exhaust gas cooler 7, together with the burned exhaust gas of the burner.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

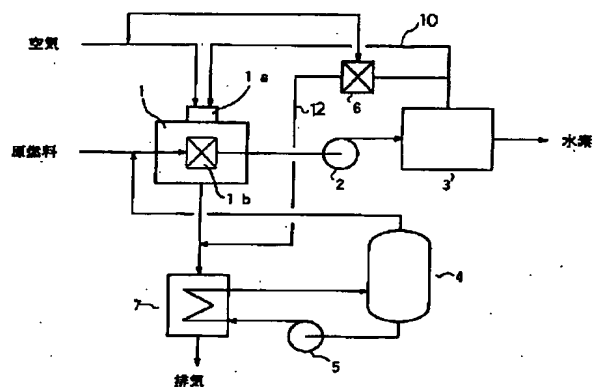
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素系原燃料と水蒸気とを触媒の存在下で反応させて水素リッチな改質ガスを生成するための触媒層と、燃焼排ガスを前記改質反応の加熱媒体として利用するためのバーナとを備えた改質器と、前記水蒸気を改質器に供給するために設けた水蒸気分離器と、この水蒸気分離器内の水を前記バーナの燃焼排ガスにより加熱し水蒸気を発生させるための排ガス冷却器と、前記改質ガスまたは改質原燃料を加圧するための圧縮機と、加圧された改質ガスから水素を分離精製する圧力スイング吸着装置（PSA）と、この PSA において水素を分離除去処理した後の残ガスを前記改質器用バーナに供給して燃焼させるように構成した水素発生装置において、前記残ガスの一部を前記バーナとは別途供給して燃焼させる燃焼器を設け、この燃焼器における燃焼排ガスを前記バーナの燃焼排ガスとともに前記排ガス冷却器に導入してなることを特徴とする水素発生装置。

【請求項 2】 請求項 1 記載の水素発生装置において、前記燃焼器は、触媒燃焼器としたことを特徴とする水素発生装置。

【請求項 3】 請求項 2 記載の水素発生装置において、前記改質器用バーナの燃焼排ガスを排ガス冷却器に供給するライン上に、前記バーナに供給する燃焼用空気を前記バーナの燃焼排ガスによって予熱するための空気予熱器と、前記触媒燃焼器とを設け、この触媒燃焼器において前記空気予熱器から排出された燃焼排ガスに含まれる残留酸素によって前記 PSA の残ガスを燃焼させ、この燃焼排ガスを前記排ガス冷却器に供給してなることを特徴とする水素発生装置。

【請求項 4】 請求項 3 記載の水素発生装置において、前記触媒燃焼器は、冷却用の空気導入ラインを備えたことを特徴とする水素発生装置。

【請求項 5】 請求項 4 記載の水素発生装置の運転方法において、前記触媒燃焼器の温度を検出し、この温度が所定の設定温度となった際に冷却用の空気を導入することを特徴とする水素発生装置の運転方法。

【請求項 6】 請求項 1, 2, 3, 4 のいずれかに記載の水素発生装置の運転方法であって、前記改質器における改質反応に必要な熱量を確保するために、前記改質器の温度を検出し、この温度が所定の設定温度となるように、前記バーナおよび燃焼器への残ガスの流量を制御することを特徴とする水素発生装置の運転方法。

【請求項 7】 請求項 1, 2, 3, 4 のいずれかに記載の水素発生装置の運転方法において、前記水蒸気分離器は電気ヒータまたはボイラー等の追加の熱源を備え、前記改質器における改質反応に必要な水蒸気量を確保するために、前記水蒸気分離器内の圧力を検出し、この圧力が所定の圧力を維持するように前記追加の熱源の発生熱量を制御することを特徴とする水素発生装置の運転方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、水素発生装置とその運転方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 雰囲気ガスとして水素を用いる工業用装置や燃料電池発電プラントなどにおいては、水素発生装置が必要である。

【0003】 従来、水素発生装置の一つとして、天然ガス、LNG、LPG、メタノールなどの炭化水素系原燃料と水蒸気とを触媒の存在下で反応させて水素リッチな改質ガスを生成するための触媒層と、燃焼排ガスを前記改質反応の加熱媒体として利用するためのバーナとを備えた改質器と、前記水蒸気を改質器に供給するために設けた水蒸気分離器と、この水蒸気分離器内の水を前記バーナの燃焼排ガスにより加熱し水蒸気を発生させるための排ガス冷却器と、前記改質ガスまたは改質原燃料を加圧するための圧縮機と、加圧された改質ガスから水素を分離精製する圧力スイング吸着装置（PSA）と、この PSA において水素を分離除去処理した後の残ガスを前記改質器用バーナに供給して燃焼させるように構成した水素発生装置が知られている。

【0004】 図 3 は、上記従来の水素発生装置の概略構成を示すもので、バーナ 1 a と触媒層 1 b とを備えた改質器 1 と、改質ガスを加圧するための圧縮機 2 と、改質ガスから水素を分離精製する PSA 3 と、PSA において水素を分離除去処理した後のまだ水素を含む残ガスを前記改質器のバーナ 1 a に供給するための残ガス供給配管 10 と、水蒸気を改質器 1 に供給するために設けた水蒸気分離器 4 と、この水蒸気分離器 4 内の水を前記バーナの燃焼排ガスにより加熱し水蒸気を発生させるための排ガス冷却器 7 と、水循環用のポンプ 5 とを備える。

【0005】 また、図 3 においては燃焼器 6 を備えており、改質反応に必要な熱量に対する余剰分の前記 PSA の残ガスをこの燃焼器 6 で燃焼させた後に大気へ放出する構成としている。この燃焼器 6 および改質器用バーナ 1 a には、燃焼用空気が、図示しないブロー等により導入される。

【0006】 改質原燃料は水蒸気とともに、その導入配管から改質器 1 の触媒層 1 b に導入され、触媒による改質反応によって、水素、二酸化炭素、一酸化炭素を含む水素リッチなガスに改質される。この改質ガス中の一酸化炭素は、図示しない一酸化炭素変成器により、二酸化炭素と水素とに変成する。変成後の改質ガスの組成は、水素濃度 70% 余り、二酸化炭素約 20% で、残余は、水蒸気、メタンと若干の一酸化炭素である。

【0007】 この改質ガスは圧縮機 2 により 0.6 ～ 0.9 MPa（G）程度に圧縮された後、PSA により精製され、水素濃度が高められる。図 3 においては、改質器 1 を略大気圧で運転し、PSA 3 に投入する改質ガ

スを圧縮機 2 により加圧する方式を示したが、原燃料を加圧して、高圧の水蒸気とともに改質器 1 に供給し、改質器 1 を加圧状態で運転することもできる。この場合は、改質ガス圧縮機 2 は不要になるが、原燃料を加圧する手段が必要となる。

【0008】PSA は、複数の容器に活性炭やゼオライト等の吸着剤を充填し、圧力を変動させることで特定のガス種を吸着分離する装置であり、その運転条件や性能によって異なるが、投入された水素に対して、略 65～75% が分離精製されて利用される。残余の水素および他の成分は下流に排出される。下流に放出されるこの PSA の残ガスは、水素、メタン、一酸化炭素の可燃成分を多量に含んでいる。一方、前記改質反応は吸熱反応のため、外部から熱を供給する必要がある、そのために、バーナの燃焼排ガスが加熱媒体として利用され、このバーナの燃焼ガスとして、主に、前記した PSA 3 において水素を分離除去処理した後のまだ水素を含む残ガスが用いられ、図示しない流量制御弁を介して残ガスが、PSA 3 からバーナ 1 a に供給される。

【0009】なお、改質器 1 における改質反応に必要な水蒸気量は、前記排ガス冷却器 7 において発生する水蒸気量のみでは不足する。そこで、必要な水蒸気量を確保するために、前記水蒸気分離器 4 は、電気ヒータまたはボイラー等の図示しない追加の熱源を備え、水蒸気分離器 4 内の圧力を検出し、この圧力が所定の圧力を維持するように追加の熱源の発生熱量を制御するようにしている。また、水蒸気分離器 4 には、図示しない補給水供給配管が接続されており、水蒸気使用量に見合う水が補給される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の水素発生装置においては、下記のような問題があった。

【0011】近年、改質器は需要地設置型（オンサイト型）の水素供給源として開発が進められ、伝熱の改善により中小容量でもエネルギー効率が向上している。一方、オンサイト型水素発生装置に使用する PSA の水素収率（分離回収した水素量 / PSA 投入ガス中の水素量）は、65～75% 程度であり、PSA 残ガスには、メタン、一酸化炭素に加えて水素も多く残っており、改質器の吸熱反応に必要な燃料量に対して過剰となる傾向が強まっている。

【0012】前述のように、従来の水素発生装置においては、改質反応に必要な熱量に対する余剰分の前記 PSA の残ガスは、燃焼器で燃焼させた後に大気に放出するか、もしくは、安全な環境の場合には、燃焼器を経由せずに、残ガスをそのまま大気に放出する構成としており、PSA の残ガスがもつエネルギーが有効利用されていない問題があった。

【0013】この発明は、上記のような問題点を解決するためになされたもので、この発明の課題は、水素精製

後の PSA 残ガスを無駄に放出することなく、安全かつ合理的にエネルギー回収が可能な水素発生装置とその運転方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するため、この発明においては、炭化水素系原燃料と水蒸気とを触媒の存在下で反応させて水素リッチな改質ガスを生成するための触媒層と、燃焼排ガスを前記改質反応の加熱媒体として利用するためのバーナとを備えた改質器と、前記水蒸気を改質器に供給するために設けた水蒸気分離器と、この水蒸気分離器内の水を前記バーナの燃焼排ガスにより加熱し水蒸気を発生させるための排ガス冷却器と、前記改質ガスまたは改質原燃料を加圧するための圧縮機と、加圧された改質ガスから水素を分離精製する圧カスイング吸着装置（PSA）と、この PSA において水素を分離除去処理した後の残ガスを前記改質器用バーナに供給して燃焼させるように構成した水素発生装置において、前記残ガスの一部を前記バーナとは別途供給して燃焼させる燃焼器を設け、この燃焼器における燃焼排ガスを前記バーナの燃焼排ガスとともに前記排ガス冷却器に導入してなるものとする（請求項 1 の発明）。

【0015】上記請求項 1 の発明によれば、改質器用バーナの燃焼排ガスと、燃焼器における燃焼排ガスの双方が排ガス冷却器に導入され、エネルギー回収できるので、後に詳述するように、従来装置に比べてエネルギー効率が大幅に向上する。

【0016】また、請求項 1 の発明の実施態様として、請求項 2 の発明のように、燃焼器を触媒燃焼器とするのが、下記の観点から好適である。PSA の水素分離機能は、外気温、改質ガス組成の変化、経時的な特性変化等によって変化し、PSA 残ガスの組成や流量が変化する。そのためバーナ式の燃焼器では、安定した燃焼が困難となる。これに対して、燃焼器として、触媒燃焼器を使用した場合には、PSA 残ガスの組成や流量の変化に追従して安定した燃焼が可能である。

【0017】上記利点はあるものの、触媒燃焼器を使用した場合、パイロットバーナ（種火）がないので、PSA 残ガスが改質反応に 100% 消費されて、長時間、触媒燃焼器に PSA 残ガスが導入されない場合には、まれに燃焼不能になる場合が考えられる。さらに、触媒燃焼温度が高すぎると、触媒の寿命が低下する問題もある。これらの問題を解消し、触媒燃焼器を使用して、前述のように PSA 残ガスの組成や流量の変化に追従して安定した燃焼を可能とするには、請求項 3 および 4 の発明が好適である。

【0018】即ち、請求項 2 記載の水素発生装置において、前記改質器用バーナの燃焼排ガスを排ガス冷却器に供給するライン上に、前記バーナに供給する燃焼用空気を前記バーナの燃焼排ガスによって予熱するための空気予熱器と、前記触媒燃焼器とを設け、この触媒燃焼器に

において前記空気予熱器から排出された燃焼排ガスに含まれる残留酸素によって前記PSAの残ガスを燃焼させ、この燃焼排ガスを前記排ガス冷却器に供給してなるものとする（請求項3の発明）により、PSA残ガスの組成や流量の変化に関わらず安定した燃焼を可能とすることができる。

【0019】さらに、前記請求項3記載の水素発生装置において、前記触媒燃焼器は、冷却用の空気導入ラインを備えたものとする（請求項4の発明）により、触媒燃焼温度を所望の温度以下に抑えることができる。詳細は後述する。

【0020】水素発生装置の運転方法としては、触媒燃焼器における触媒燃焼温度を所望の温度以下に抑えるため、また、改質器における改質反応を適正に行うため、さらに適正な水蒸気発生量を得るために、請求項5、請求項6および請求項7の発明が好適である。

【0021】即ち、請求項4記載の水素発生装置の運転方法において、前記触媒燃焼器の温度を検出し、この温度が所定の設定温度となった際に冷却用の空気を導入することとする（請求項5の発明）。また、請求項1、2、3、4のいずれかに記載の水素発生装置の運転方法であって、前記改質器における改質反応に必要な熱量を確保するために、前記改質器の温度を検出し、この温度が所定の設定温度となるように、前記バーナおよび燃焼器への残ガスの流量を制御することとする（請求項6の発明）。さらに、請求項1、2、3、4のいずれかに記載の水素発生装置の運転方法において、前記水蒸気分離器は電気ヒータまたはボイラー等の追加の熱源を備え、前記改質器における改質反応に必要な水蒸気量を確保するために、前記水蒸気分離器内の圧力を検出し、この圧力が所定の圧力を維持するように前記追加の熱源の発生

熱量を制御することとする（請求項7の発明）。

【0022】

【発明の実施の形態】図面に基づき、本発明の実施の形態について以下にのべる。

【0023】図1および2は、この発明のそれぞれ異なる実施例を示す概略構成図である。図1および2において、図3の従来装置と同一部材については同一の符号を付して説明を省略する。

【0024】図1は、請求項1、2、6および7の発明に関わる実施例である。図1と図3との相違点は、図1においては、PSA残ガスの一部を改質器用バーナ1aとは別途供給して燃焼させる燃焼器6における燃焼排ガスを、バーナの燃焼排ガスとともに排ガス冷却器7に導入するための燃焼器排ガス供給ライン12を設けた点である。

【0025】PSA残ガスの余剰分をバーナ式もしくは触媒燃焼式の燃焼器6で燃焼させ、改質器1の燃焼排ガスと混合させて排ガス冷却器7に導入する。PSA残ガスの内、改質器1の反応熱供給用と余剰分として燃焼器6へ送る分との振り分けは、改質器1の図示しない温度検出手段による測定結果と、その目標値に制御する手段としての制御弁および制御装置により調節される。

【0026】上記構成によれば、改質器用バーナの燃焼排ガスと、燃焼器における燃焼排ガスの双方が排ガス冷却器に導入され、エネルギー回収できるので、従来装置に比べてエネルギー効率が大幅に向上する。表1は、燃焼排ガスから回収できるエネルギー量およびそれが改質用蒸気発生エネルギーに占める割合について、従来装置と本発明に係る装置とを比較した計算結果を示す。

【0027】

【表1】

	従来装置	本発明
エネルギー回収量	104MJ/h	143MJ/h
改質用蒸気発生エネルギーに占める割合	51%	70%

【0028】表1によれば、本発明によれば、従来装置に比べてエネルギー効率が大幅に向上することが明らかである。なお、表1は、水素製造能力が100Nm<sup>3</sup>/hの装置を対象とした。

【0029】図2は、請求項3、4、5、6および7の発明に関わる図1とは異なる実施例である。図1と図2との相違点は、図2においては、改質器バーナ1aの燃焼排ガスを排ガス冷却器7に供給するライン13上に、バーナ1aに供給する燃焼用空気を前記バーナの燃焼排ガスによって予熱するための空気予熱器8を設け、さらにその下流に、触媒燃焼器6を設け、この触媒燃焼器6

において、空気予熱器8から排出された燃焼排ガスに含まれる残留酸素によって前記PSAの残ガスを燃焼させ、この燃焼排ガスを排ガス冷却器7に供給する構成とした点である。

【0030】予熱空気供給ライン14から改質器バーナ1aに供給される空気量は、通常、理論空燃比の1.2～1.5倍の空気量が供給されるので、バーナの燃焼排ガス中には、余剰の酸素が残存し、これが触媒燃焼器6における燃焼用に利用できる。この構成により、特別な制御手段を設けることなしに、触媒燃焼器6の触媒温度を、少なくとも200～300℃に維持することがで

き、余剰のPSA残ガスがゼロまで減少しても、その後PSA残ガスが投入されれば、確実に燃焼させることが可能となる。さらに、触媒燃焼器における冷却時の凝縮水の発生を防止できる。

【0031】また、図2の実施例においては、空気を冷却用として触媒燃焼器6に供給する冷却空気供給配管15を設けている。この冷却空気は、触媒燃焼器6の加熱防止用であり、図示しない温度センサにより、触媒燃焼器6の温度を検出し、この温度が所定の設定温度となった際に冷却用の空気を導入する。

【0032】ところで、触媒燃焼器6の加熱防止が必要な理由は以下のとおりである。触媒燃焼器における燃焼触媒の許容上限温度は、通常約600℃であり、一般に550～600℃の範囲で使用されるのが望ましい。600℃を超えると直ちにダメージを受けるわけではないが、触媒寿命上好ましくない。PSA残ガスの組成は、PSAの水素収率によって変動し、PSA残ガスを触媒燃焼させる際の燃焼触媒温度もこの水素収率によって変動する。例えば、水素収率が73%においては、触媒温度が571℃に対して、水素収率が70%の場合、触媒温度は677℃となる。このように、燃焼触媒温度は、運転条件の僅かな変化に対して敏感に変化する。

【0033】前記のように、冷却用の空気を触媒燃焼器に導入する効果について、水素製造能力が100Nm<sup>3</sup>/hの装置で、水素収率が73%の場合について試算した結果によれば、冷却用空気量1.5kg-mol/hの場合、燃焼触媒温度は617℃が551℃に低下する。即ち、比較的少量の冷却用空気を触媒燃焼器に通流することにより、燃焼触媒温度を所望の温度以下に維持できる。

#### 【0034】

【発明の効果】上記のように、この発明によれば、天然ガス、LNG、LPG、メタノールなどの炭化水素系原料燃料と水蒸気とを触媒の存在下で反応させて水素リッチな改質ガスを生成するための触媒層と、燃焼排ガスを前記改質反応の加熱媒体として利用するためのバーナとを備えた改質器と、前記水蒸気を改質器に供給するために

設けた水蒸気分離器と、この水蒸気分離器内の水を前記バーナの燃焼排ガスにより加熱し水蒸気を発生させるための排ガス冷却器と、前記改質ガスまたは改質原料燃料を加圧するための圧縮機と、加圧された改質ガスから水素を分離精製する圧力スイング吸着装置(PSA)と、このPSAにおいて水素を分離除去処理した後の残ガスを前記改質器用バーナに供給して燃焼させるように構成した水素発生装置において、前記残ガスの一部を前記バーナとは別途供給して燃焼させる燃焼器を設け、この燃焼器における燃焼排ガスを前記バーナの燃焼排ガスとともに前記排ガス冷却器に導入することにより、改質器用バーナの燃焼排ガスと、燃焼器における燃焼排ガスの双方の排ガスエネルギーが回収でき、従来装置に比べてエネルギー効率が大幅に向上する。

【0035】また、改質器用バーナの燃焼排ガスを排ガス冷却器に供給するライン上に、バーナに供給する燃焼用空気を前記バーナの燃焼排ガスによって予熱するための空気予熱器と、触媒燃焼器とを設け、この触媒燃焼器において空気予熱器から排出された燃焼排ガスに含まれる残留酸素によって前記PSAの残ガスを燃焼させ、この燃焼排ガスを前記排ガス冷却器に供給してなるものとするにより、PSA残ガスの組成や流量の変化ならびに余剰残ガスの程度に関わらず安定した燃焼を可能とすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の第1の実施例を示す水素発生装置の概略構成図である。

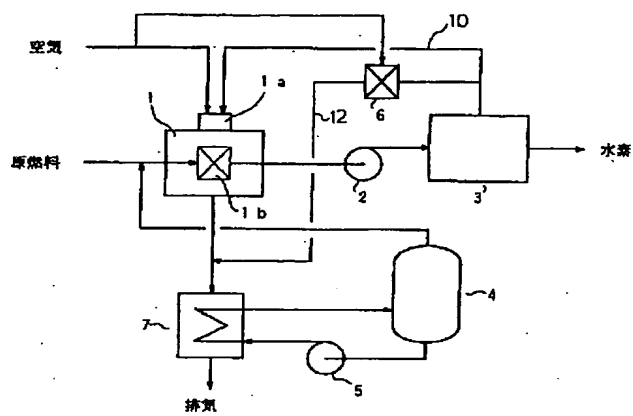
【図2】この発明の異なる実施例を示す水素発生装置の概略構成図である。

【図3】従来例の水素発生装置の概略構成図である。

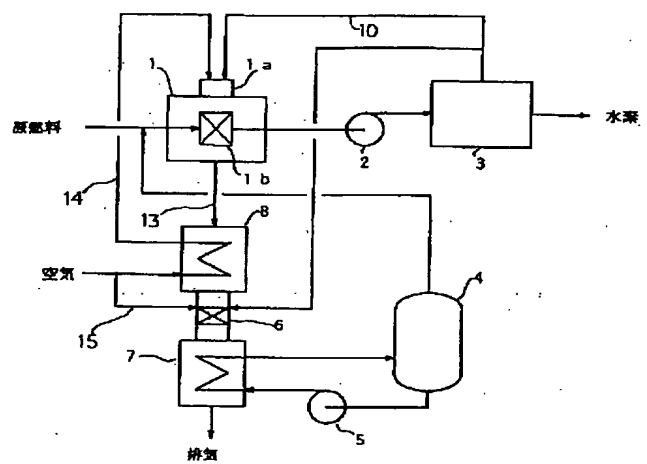
#### 【符号の説明】

1：改質器、1a：バーナ、1b：触媒層、2：圧縮機、3：圧力スイング吸着装置(PSA)、4：水蒸気分離器、6：燃焼器、7：排ガス冷却器、8：空気予熱器。

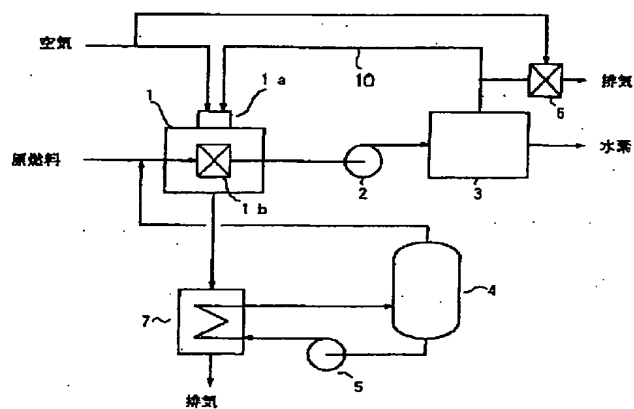
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 十河 義行  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号  
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 高見 晋  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号  
大阪瓦斯株式会社内

F ターム(参考) 4G040 EA02 EA03 EA06 EB03 EB12  
EB43 EB44  
5H027 BA01 BA16 BA17 KK01 KK41  
KK42 MM01 MM13